

Ueber die spezifische Wärme von wässerigen Salzlösungen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Heinrich Faasch

aus Selmsdorf i. Meckl.



— ■ ■ ■ —

Rostock

Druck von Eichemeyer & Fett, G. m. b. H.

1911.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0080

I. Einleitung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die spezifischen Wärmen der Lösungen mit möglichster Genauigkeit und für ein möglichst kleines Temperaturintervall zu bestimmen und daraus durch Bezugnahme auf die elektrische Leitfähigkeit die Jonen-Konstanten zu berechnen, ähnlich wie es Herr Prof. Heydweiller für die Dichte und Herr Grüneisen für die innere Reibung getan haben. Zwar liegen schon über die spezifischen Wärmen von wässrigen Salzlösungen eine Reihe früherer Arbeiten vor, doch leiden diese teils an einer Ungenauigkeit der angewandten Methode, zum anderen Teil daran, daß von jedem Salz nur wenige Konzentrationen untersucht sind, und endlich an der Unsicherheit der Temperaturbestimmungen, da die gefundenen Werte der spezifischen Wärme sich nicht auf eine bestimmte Temperatur sondern auf weitere Temperaturintervalle (40—50 Grad) beziehen und da für die ziemlich hoch liegenden Mitteltemperaturen die Leitfähigkeitswerte zumeist nicht bekannt sind.

Eine Ausnahme hiervon machen die Bestimmungen von Thomsen, Magie, Japuerod und Gröber, die die

spezifischen Wärmen einer Reihe von Salzlösungen bei mehreren Konzentrationen und in engen Temperaturgrenzen bestimmt haben. Die Methode Thomsens bestand darin, daß die zu untersuchende Flüssigkeit durch die beim Verbrennen eines bestimmten Volumens Wasserstoff entwickelte Wärme erhitzt wurde.

Magie führte seine Versuche nach der von Pfaundler angegebenen Methode aus, wonach abgewogene Mengen Wasser und Lösung zugleich durch denselben elektrischen Strom erhitzt werden und aus den Unterschieden in den Temperaturerhöhungen die spezifische Wärme berechnet wird.

Gröber benutzte ebenfalls die Methode der elektrischen Heizung: Eine abgewogene Menge Lösung wurde durch den elektrischen Strom erhitzt und aus der Temperaturerhöhung und der nach dem Joule'schen Gesetz berechneten zugeführten Wärme die spezifische Wärme der Lösung berechnet.

Jaquerods Methode bestand darin, daß eine auf 100° erwärmte Silberkugel in eine abgewogene Menge Lösung von bekannter Temperatur getaucht und die dadurch hervorgerufene Temperaturerhöhung in der Lösung gemessen wird.

Das durch die genannten Beobachter beigebrachte Material bedarf aber noch der Erweiterung, um allgemeine Schlüsse mit einiger Sicherheit daraus ziehen zu können.

Auf Anregung von Herrn Prof. Heydweiller unternahm ich es, die spezifischen Wärmen einiger weiterer

Salzlösungen zu bestimmen, und zwar für jedes Salz in vier Konzentrationen (meistens etwa 0,5, 1, 2 und 4 fach normal) bei 18°.

Zur Untersuchung gelangten folgende 8 Salze: $\text{NH}_4 \text{ Cl}$, $\frac{1}{2} \text{ Ba Cl}_2$, Na Br , K Br , $\text{NH}_4 \text{ Br}$, Na J , K J , $\frac{1}{2} \text{ K}_2 \text{ Cr O}_4$.

Bei der Berechnung der Ionenkonstanten wurden auch 13 von Thomsen, 7 von Magie, 2 von Jaquerod untersuchte Salze und ein von Gröber untersuchtes herangezogen.

Literatur.

- Person: Ann. de chim. et de phys. **33**, 1851.
J. H. Schüller: Pogg. Ann. **136**, 1869, p. 70.
Marignac: Archives des sciences phys. **39**, 1870
55, 1876.
Ann. de chim et de phys. **8**, 1876.
J. Thomsen: Pogg. Ann. **142**, 1871, p. 337.
A. Winkelmann: Pogg. Ann. **149**, 1873, p. 1.
A. Blümcke: Pogg. Ann. **23**, 1884, p. 161.
W. F. Magie: Phys. Rev. **13**, 1901, p. 91
14, 1902, p. 193
17, 1903, p. 105
25, 1907, p. 171.
A. Bakowski: Z. S. für phisikal. Chemie **65**, 1909.
A. Heydweiller: Wied. Ann. **30**, 1909, p. 873.

- E. Grüneisen: Wiss. Abh. der Phys.-techn. Reichsanstalt **4**, 1905
H. Gröber: Diss. München 1908.
A. Jaquerod: Journ. chim. phys, **7**, 1909.
H. Teudt: Diss. Erlangen 1900.
-

2. Methode.

Der Grundgedanke der Methode war ursprünglich der folgende:

Abgewogenen Mengen von Lösung und Lösungsmittel von nahe gleicher Wärmekapazität sollten gleiche Wärmemengen durch den elektrischen Strom zugeführt und durch Bestimmung der Temperaturerhöhungen bzw. ihrer Unterschiede der Unterschied der spezifischen Wärmen ermittelt werden, in ähnlicher Weise, wie Herr Janke ¹⁾ kürzlich die Aenderung der spezifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur bestimmt hat.

Schwierigkeiten, die durch die ungünstigen äußeren Versuchsbedingungen entstanden, zwangen dazu, diesen Weg zu verlassen unter Verzicht auf einen Teil der zunächst erstrebten Genauigkeit. Die Differenzmethode wurde aufgegeben, und die in den Lösungen bzw. im reinen Lösungsmittel auftretenden Temperaturerhöhungen wurden nacheinander mit Hilfe eines Platinwiderstandsthermometers von Heraeus in der Wheatstone'schen Brücke direkt gemessen.

¹⁾ G. Janke: Inaug. Diss. Rostock 1910.

3. Versuchsanordnung.

Die nach der 1. Methode vorgenommene Anordnung bestand aus folgenden Teilen:

Als Kalorimeter wurden 2 cylindrische Dewargefäße von 25 cm Höhe und 4 cm innerem Durchmesser benutzt, die zum Schutze gegen Wärmestrahlung innen versilbert waren. Beide standen nebeneinander in einem Stativ von hinreichender Stabilität und wurden durch dicht schließende Hartgummistöpsel verschlossen.

Die Heizkörper bestanden aus je einem 10 cm langen und 0,7 cm breiten Manganinband von $0,04 \Omega$ Widerstand, die zum Schutze gegen die Einwirkung der Salzlösungen mit einem Schellacküberzug versehen waren. An die Enden der Manganinbändchen waren Kupferdrähte gelötet, die zu ihren nötigen Festigkeit von passenden Glasröhren umgeben waren. Diese wiederum waren durch die Stöpsel geführt und zwar so weit, daß die Heizbänder 1 cm vom Boden und von den Wänden der Gefäße entfernt lagen. Um das Eindringen von Flüssigkeit in die Glasröhren zu verhindern, waren diese an ihren unteren Enden zugekittet. Die Widerstände der Heizbänder waren mit Hülfe des Differentialgalvanometers genau abgeglichen.

Da die Accumulatorenatterie des Instituts für die verlangte Stromstärke nicht ausreichte, mußte der Heizstrom der städtischen Leitung von 220 Volt entnommen werden. Der Vorschaltwiderstand wurde so gewählt, daß die Stromstärke 10 Ampère betrug. Hiermit wurde erreicht, daß die in 5 Minuten der Versuchsflüssigkeit

zugeführte Wärmemenge so groß war, daß die Temperaturerhöhung ungefähr $2,5^{\circ}$ betrug. In den Stromkreis war noch ein Ampèremeter eingeschaltet, an dem die Stromstärke, die dauernd etwas schwankte, alle halbe Minute abgelesen und daraus das Mittel genommen wurde. Bei Reduzierung auf 10 Ampère zeigte sich dann, daß das Mittel gute Uebereinstimmung in den Resultaten ergab.

Als Wärmemesser benutzte ich zunächst Thermoelemente, die aus 0,2 mm dicken Konstantandrähten und 0,25 mm dicken Kupferdrähten zusammengesetzt waren. Es waren im ganzen 4 Lötstellen vorhanden, von denen je 2 in ein Kalorimeter tauchten. Um die Lötstellen nicht dem Einfluß der Lösungen auszusetzen, führte ich je 2 dünne, einseitig in dünnwandige Kugeln ausgeblasene Glasröhren durch die Hartgummistöpsel, und in diese Röhren wurden die Thermoelemente derart gebettet, daß die Lötstellen in die Kugeln zu liegen kamen. Um eine bessere Wärmeübertragung von der Versuchsflüssigkeit zu den Lötstellen zu haben, wurden die Röhren noch mit Petroleum gefüllt. An die freien Enden der Thermoelemente wurden dicke Kupferenden gelötet, die zu 2 Kupferklemmen eines Umschalters führten.

Das benutzte Galvanometer war ein Drehspulengalvanometer von Siemens & Halske. Für die Ablesungen der Ausschläge befand sich in ungefähr 1,2 m Entfernung ein Fernrohr. Die beiden Klemmen des Galvanometers waren mit den beiden noch freien des

Umschalters verbunden. Zum Schutze gegen Luftströmungen und dadurch hervorgerufene Thermokräfte an den Klemmen des Umschalters und des Galvanometers waren beide in Watte gepackt; das Galvanometer war außerdem von einem dicht schließenden Pappgehäuse umgeben, das nur in Spiegelhöhe eine kleine Oeffnung trug.

Als Rührer benutzte ich je eine Glasröhre, die unten an einem eingeschmolzenen Platindraht eine Feder trug. Beide Rührer waren in der Mitte durch die Stöpsel geführt und ihre oberen Enden durch eine Holzleiste verbunden. Durch eine an dieser befestigten Schnur, die über eine feste Rolle lief, konnten die Rührer in auf- und abwärts gehende Bewegung versetzt werden.

Es handelte sich nun zunächst darum, die Empfindlichkeit der Thermoelemente festzustellen, d. h. den Ausschlag am Galvanometer bei einer Temperaturdifferenz von 1° in den Kalorimetern. Zu diesem Zweck wurde Wasser von ungefähr um 1° von einander verschiedener Temperatur in die Kalorimeter gefüllt und sowohl die Temperaturen als auch die Ausschläge am Galvanometer während 15 Minuten beobachtet. Hieraus wurde dann der Ausschlag für 1° Temperaturdifferenz berechnet. Trotz größter Bemühungen ist es mir nicht gelungen, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Neben Isolationsschwierigkeiten und nur schwer ganz zu beseitigenden thermoelektromotorischen Kräften in der äußeren Leitung ist das Mißlingen hauptsächlich

den ungünstigen Verhältnissen in dem alten hiesigen physikalischen Institut zuzuschreiben, bei dessen ungünstiger Lage und Bauart eine völlig erschütterungsfreie Aufstellung des Galvanometers nicht zu erreichen war.

Bei den endgültig verwandten Bestimmungen benutzte ich nur eins der beiden Dewargefäße als Calorimeter. Das eine der beiden Heizbänder wurde aus der Leitung herausgenommen; im übrigen blieb die Heizvorrichtung dieselbe.

Zur Temperaturmessung gelangte ein Widerstandsthermometer aus Platin zur Verwendung, das aus der Fabrik von Heraeus-Hanau bezogen war und etwa $26,5 \, \Omega$ Widerstand bei einer Temperatur von 15° hatte. Die ganze Länge des Thermometers war so gewählt, daß, nachdem es durch die Mitte des Hartgummistöpsels geführt war, der in einer Länge von etwa 4 cm aufgewickelte Platindraht sich mitten in der zu untersuchenden Flüssigkeit befand, die im Kalorimeter bis zu einer Höhe von ungefähr 8 cm reichte.

Das Widerstandsthermometer war mit noch 3 anderen Widerständen zur Wheatstoneschen Brücke vereinigt.

Zwei dieser Widerstände stellte ich mir folgendermaßen her:

Ein umsponnener Manganindraht wurde in der Mitte geknickt und auf eine Hartgummirolle sorgfältig bifilar aufgewickelt. Die Knickstelle und die beiden freien Enden führten zu 3 Klemmschrauben, die sich

an dem einen Ende der Rolle befanden. Diese Rolle stellte 2 gleiche Zweige der Brücke dar, von denen jeder 40 Ω Widerstand hatte und die mit Hülfe des Differentialgalvanometers abgeglichen waren.

Der letzte Widerstand, der als Vergleichswiderstand dienen sollte, bestand aus Platindraht, der auf eine Glimmerplatte isoliert aufgewickelt und mit einem Schellacküberzug versehen war. Er war deshalb aus demselben Material wie das Thermometer hergestellt, um den Einfluß der in beiden Zweigen auftretenden Stromwärme des Meßstromes nahe gleich zu machen und etwa daraus entstehende Fehler möglichst herabzusetzen. Der Widerstand war etwas größer als der des Thermometers gewählt, um durch einen den Nebenschluß bildenden Stöpselrheostaten die beiden Zweige abgleichen zu können. Sein Widerstand betrug 27,15 Ω .

Alle 3 Widerstände standen in einem Bad von Paraffinöl, das die Temperatur konstant halten sollte. Die Verbindungen der einzelnen Zweige bestanden aus gleichlangen dicken Kupferdrähten. Alle Verbindungen blieben während der ganzen Untersuchung bestehen bis auf die, welche zum Thermometer führten; diese mußten bei jeder neuen Füllung des Kalorimeters gelöst werden. Um nun hier jedesmal sicheren Kontakt zu haben und die Widerstände nicht durch Einklemmen der Drähte an verschiedenen Stellen zu verändern, wurden die Enden der Drähte an kleine Kupferbleche gelötet, die auf der andern Seite einen Einschnitt trugen.

Hierdurch war es möglich, immer genau und fest bis zur Grenze des Einschnitts einzuklemmen.

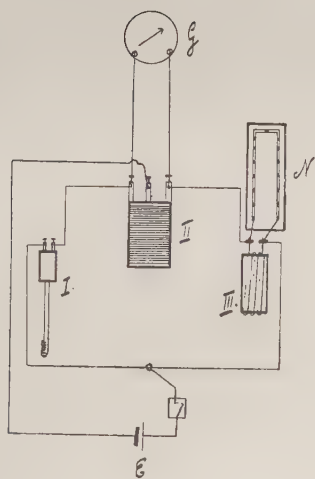
Den Meßstrom lieferte ein Trockenelement von Siemens & Halske, dem ein Widerstand als Ballast vorgeschaltet war. Außerdem war in den Stromkreis ein Schlüssel eingeschaltet, mit dem bei jeder Ablesung immer nur kurz geschlossen wurde, um das Auftreten von Stromwärme nach Möglichkeit zu vermeiden.

Als Nullpunktsinstrument diente das schon oben erwähnte Galvanometer, dessen Einstellung durch ein in einer Entfernung von 2 m aufgestelltes Fernrohr beobachtet wurde.

Der Rührer endlich bestand aus einer Messingstange mit 8 kleinen Schraubenflügeln und war stark vernickelt. Als Führung war eine Glasröhre fest in den Hartgummistöpsel eingesetzt. In Bewegung gesetzt wurde der Rührer durch einen kleinen Elektromotor aus der Fabrik von Reiß & Klemm, Berlin. Der Motor wurde von einem Accumulator gespeist, dem ein Schieberrheostat zum Regulieren der Umdrehungsgeschwindigkeit vorgeschaltet war.

Die folgende Figur gibt die Versuchsanordnung in ihren Hauptteilen wieder:

Die Wheatstonesche Brückenordnung wird durch das Widerstandsthermometer I, durch die 2 gleichen Widerstände II und durch den Vergleichswiderstand III dargestellt, an den der durch einen Stöpselrheostaten gebildete Nebenschluß N geschaltet ist. E ist die Stromquelle, G das als Nullpunktsinstrument dienende Galvanometer.



4. Herstellung der Lösungen.

Alle Salze wurden aus der Fabrik von Kahlbaum, Berlin bezogen. Als Ausgangslösung diente die vierfach normale, die durch Abwägen der Substanz erhalten wurde, während die übrigen Konzentrationen durch Verdünnung mit Hilfe von Meßkolben von 100 und 200 ccm Inhalt hergestellt wurden. Da die Ausgangslösung nun durch Wägung nicht immer genau hergestellt werden konnte, weil das Salz oft hygroskopisch war, so wurden sämtliche Konzentrationen schließlich nach dem spezifischen Gewicht berechnet und hierbei die Untersuchungen von J. Wigger¹⁾ herangezogen. Meine Werte von s_{18-1} wurden einfach durch die zugehörigen Werte von $\frac{s_{18}-1}{m}$ dividiert und dadurch die Normalität der Lösungen erhalten. Bei den Salzen $BaCl_2$ und NH_4Cl , die in der Wiggerschen Arbeit nicht untersucht sind, wurde bei der Berechnung der Normalität auf die Bestimmungen von Kohlrausch nach Landolt und Börnsteins Tabellen zurückgegangen.

Von allen Konzentrationen wurde das spezifische Gewicht bei 18° bestimmt. Die Lösung befand sich zu diesem Zweck in einem Reagenzglase, das in einem größeren mit Wasser gefüllten Becherglase stand, in dem sich die Temperatur bis auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ längere Zeit hindurch konstant halten ließ. Zur Bestimmung benutzte ich zuerst eine Mohrsche Wage von Ernecke, Berlin, die die vierte Stelle abzulesen und noch die fünfte zu schätzen gestattete. Als sich jedoch bei dieser Wage

¹⁾ J. Wigger: Inaug. Diss. Rostock 1909.

im Laufe der Untersuchungen Fehler bemerkbar machten, zog ich es vor, mich fernerhin einer neu von F. Sartorius, Göttingen bezogenen Analysenwaage zu bedienen.

5. Gang eines Versuches.

Zunächst wurde das Kalorimeter mit 100 g gut destilliertem Wasser gefüllt, der Rührer in Bewegung gesetzt und das Wasser auf die Temperatur von ungefähr $16\frac{1}{2}^{\circ}$ gebracht. Diese Anfangstemperatur ließ sich leicht erreichen, indem man etwas kälteres Wasser nahm und dieses durch die Heizvorrichtung auf die gewünschte Temperatur brachte. Nun wurden einige Minuten gewartet, bis sich die Temperatur in der ganzen Flüssigkeitsmenge ausgeglichen hatte, was an der Konstanz des Widerstandes zu beobachten war. Der Widerstand im Nebenschluß wurde notiert und in demselben Augenblick der Strom in der Heizvorrichtung eingeschaltet und genau 5 Minuten durchgeleitet. Während dieser 5 Minuten wurde alle halbe Minute die Stromstärke im Ampèremeter abgelesen und aus den Ablesungen das Mittel genommen. Nach Stromöffnen glich ich den Vergleichswiderstand wiederum durch den Nebenschluß ab, und zwar notierte ich den Widerstand ungefähr 1 Minute nach Ausschaltung des Stromes, da dann die höchste Temperatur erreicht war und sich bei der guten Wärmeisolation einige Zeit konstant hielt. Aus dem bekannten Vergleichswiderstand und dem Nebenschluß ließ sich nun

unschwer der Widerstand des Thermometers vor Stromschluß und nach Stromöffnen berechnen nach der Formel

$$x = \frac{w \cdot W}{w + W}$$

und damit auch die der Erwärmung entsprechende Widerstandsdifferenz.

In der folgenden Tabelle 1 ist ein Versuch mit 100 g Wasser in allen Einzelheiten wiedergegeben: Die ersten 3 Spalten enthalten die bei den 3 Versuchen abgelesenen Stromstärken mit dem Mittel aus denselben, Spalte 4 und 5 den Nebenschlußwiderstand vor Stromschluß und nach Stromöffnen und Spalte 6 und 7 den aus diesem berechneten Thermometerwiderstand, Spalte 8 endlich die Widerstandsdifferenz und 9 dieselbe auf 10 Ampère reduziert und das Mittel daraus.

Dasselbe Verfahren wurde mit 90, 85 und 80 g Wasser angestellt, wie auch mit den 4 Konzentrationen jeden Salzes, von denen stets 100 ccm als Versuchsquantum dienten. Es wurde deshalb immer dasselbe Volumen gewählt, um den Wasserwert des Kalorimeters und der in die Flüssigkeit hineinragenden festen Teile gleich zu machen. Die Korrektion wegen Wärmeabgabe nach außen wurde dadurch auf einen sehr kleinen Betrag gebracht, daß die Anfangstemperatur um die Hälfte der Temperatursteigerung unter der Zimmertemperatur gewählt wurde.

Tabelle 1.

Versuch mit 100 g H₂ O.

Stromstärke bei Versuch			Nebenschlußwiderstand vor Stromschluß nach Stromöffnen	Thermometerwiderstand vor Stromschluß nach Stromöffnen	Widerstands- differenz	Widerstands- differenz reduziert auf 10 Amp.		
1	2	3						
10,06	10,12	10,02	855	1203	26,3144	26,5508	0,2364	0,2414
9,91	10,03	9,94						
9,91	9,95	10,04	852	1206	26,3115	26,5522	0,2407	0,2413
9,97	9,89	9,99						
9,90	9,90	9,94	854	1214	26,3134	26,5561	0,2427	0,2420
9,83	9,87	10,06						
9,85	9,91	10,07						
9,80	9,96	10,04						
9,82	10,25	10,03						
Mittel: 0,2416								

Mittel: 0,2416

Mittel:

9,894 | 9,987 | 10,014

In Tabelle 2 sind sämtliche Versuche mit Wasser zusammengestellt, und zwar alle Werte für die Widerstandsdifferenz $\delta\omega_0$ und für das Produkt aus der Masse m von 100 ccm Wasser und $\delta\omega_0$. Man sieht daraus, daß die Werte $m \cdot \delta\omega_0$ annähernd konstant bleiben; das Mittel aus allen diesen Werten beträgt 24,08, das noch später bei der Berechnung der spezifischen Wärme benutzt wird.

Tabelle 2.

	Masse m	Wid.-Differenz $\delta\omega_0$	$m \cdot \delta\omega_0$
$\frac{1}{2} \text{ K}_2 \text{ Cr O}_4$	100 g H_2O	0,2391	23,91
	90 g "	0,2666	23,994
$\frac{1}{2} \text{ Ba. Cl}_2$	100 g "	0,2442	24,42
	90 g "	0,2682	24,138
$\text{NH}_4 \text{ Cl}$	100 g "	0,2416	24,16
	90 g "	0,2651	23,859
	85 g "	0,2838	24,123
$\text{NH}_4 \text{ Br}$	100 g "	0,2430	24,30
	90 g "	0,2667	24,003
	85 g "	0,2838	24,123
K J	100 g "	0,2408	24,08
	90 g "	0,2648	23,832
	85 g "	0,2829	24,046
	80 g "	0,3014	24,112
K Br	100 g "	0,2405	24,05
	90 g "	0,2674	24,066
	85 g "	0,2829	24,046
Na Br	100 g "	0,2417	24,17
	90 g "	0,2666	23,994
	85 g "	0,2843	24,166
Na J	100 g "	0,2416	24,16
	90 g "	0,2667	24,003

Mittel: **24,08**

Ammoniumbromid $\text{NH}_4 \text{Br}$.

Tabelle 3.

Konzentration $m = 1000 \gamma$	Stromstärke	Nebenschlußwiderstand vor Stromschluß nach Stromöffnen	Thermometerwiderstand vor Stromschluß nach Stromöffnen	Widerstands- differenz	Widerstands- differenz reduziert auf 10 Ampère	Lösungs- menge in g		
4,017	10,030	864	1339	26,3228	26,6104	0,2876	0,2859	121,11
	10,161	852	1329	26,3115	26,6064	0,2949	0,2854	120,84
	10,099	852	1320	26,3115	26,6028	0,2913	0,2855	120,90
	9,887	851	1243	26,3106	26,5696	0,2590	0,2648	110,36
1,983	9,918	850	1245	26,3096	26,5706	0,2610	0,2653	110,42
	9,762	852	1228	26,3115	26,5627	0,2512 •	0,2632	110,36
	10,077	857	1248	26,3163	26,5719	0,2556	0,2517	105,09
	10,175	851	1248	26,3106	26,5719	0,2613	0,2522	105,12
0,985	10,061	853	1240	26,3125	26,5683	0,2558	0,2527	105,12
	10,063	850	1221	26,3096	26,5594	0,2498	0,2467	102,36
	9,859	850	1201	26,3096	26,5498	0,2402	0,2470	102,24
0,494	9,887	852	1209	26,3115	26,5537	0,2422	0,2477	102,42

Stromdauer: 5 Minuten

Anfangstemperatur der Lösung: $10^{\circ}6$

Zimmertemperatur vor dem Versuch: $17^{\circ}8$

„ nach „ : $18^{\circ}1$

In Tabelle 3 ist ein Beispiel angeführt, in dem alle Zahlen wiedergegeben sind, die während der Untersuchung gefunden oder nachher berechnet wurden. Spalte 1 enthält die Konzentrationen, 2 die Stromstärken, 3 und 4 den Nebenschlußwiderstand und 5 und 6 den aus diesem berechneten Thermometerwiderstand vor Stromschluß und nach Stromöffnen, Spalte 7 die Widerstandsdifferenz und 8 dieselbe auf 10 Ampère reduziert, endlich 9 die Lösungsmenge.

Die übrigen Tabellen, in denen ich meine Untersuchungen zusammengestellt habe, enthalten nur die zur Berechnung der spezifischen Wärme notwendigen Zahlen. Die Berechnung der spezifischen Wärme geschah nach der Formel:

$$(c m' + \gamma) K \delta \omega = (m + \gamma) K \delta \omega_0,$$

wo K herausfällt und in der sonst bedeuten: c die spezifische Wärme, m' Masse der Lösung, γ Wärmekapazität des Gefäßes bei Füllung mit 100 ccm, m Masse von 100 ccm Wasser, $\delta \omega$ und $\delta \omega_0$ Widerstandsänderung für Lösung und Wasser bezogen auf gleiche Stromstärke.

Nach c aufgelöst ergibt die Formel:

$$c = \frac{m}{m'} \frac{\delta \omega_0}{\delta \omega} + \frac{\gamma}{m'} (\frac{\delta \omega_0}{\delta \omega} - 1)$$

oder

$$c = \frac{1}{m' \delta \omega} \left\{ m \cdot \delta \omega_0 - \gamma (\delta \omega - \delta \omega_0) \right\}$$

Alle Werte für die Größen in der Formel finden sich in den Tabellen bis auf den für die Wärmekapazität γ .

Die Kapazität des Gefäßes bei 100 ccm Füllung wurde nach dem Mischungsverfahren ermittelt. Das Gefäß wurde mit 50 ccm Wasser von etwa 27° gefüllt, die Temperatur genau gemessen; dann wurden 50 ccm Wasser von um 10° niedrigerer Temperatur dazugeschüttet und unter Rühren die Mischungstemperatur festgestellt. Aus den Versuchsmengen und den beobachteten Temperaturen wurde die Wärmekapazität berechnet nach der Formel:

$$(\gamma + m) (t - \tau) = m' (\tau - t')$$

Von den folgenden Versuchen ist nur der erste mit allen Einzelheiten wiedergegeben, von den übrigen nur das Resultat:

$$\begin{array}{ll} 1) \ m = 50,25 \text{ g} & m' = 50,15 \text{ g} \\ \quad t = 27^{\circ},85 & t' = 17^{\circ},75 \\ & \tau = 23^{\circ},05 \\ \quad \gamma = 5,1 \\ 2) \ \gamma = 6,1 \\ 3) \ \gamma = 6,3 \\ 4) \ \gamma = 5,9 \end{array}$$

Aus diesen Werten wurde das Mittel genommen, so daß die Kapazität zu $\gamma = 5,85$ angenommen wurde. Die Wärmekapazität der in die Flüssigkeit hineinragenden festen Teile wurde aus der Masse mal der spezifischen Wärme berechnet und zu dem Wert von 1,15 gefunden. Die Wärmekapazität aller mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Teile betrug demnach 7,00.

Die Berechnung der spezifischen Wärme sei im folgenden an einem Beispiel gezeigt, wozu wir die kleinste Konzentration von $\text{NH}_4 \text{ Br}$ wählen wollen:

Danach ist $\delta\omega = 0,2471$

$$m' = 102,34$$

$$m = 100$$

$$\delta\omega_0 = 0,2408$$

$$\gamma = 7$$

$$\text{Somit } c = \frac{1}{102,34 \times 0,2471} \{ 24,08 - 7 (0,2471 - 0,2408) \}$$

oder $c = 0,951$.

6. Versuchsergebnisse.

Meine Ergebnisse sind in den Tabellen 4 bis 11 zusammengestellt, wobei auf jedes untersuchte Salz zwei Tabellen a und b entfallen.

In der Tabelle a enthält die erste Spalte die Konzentration, die zweite das spezifische Gewicht bei 18^0 , bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, die dritte und vierte geben die Widerstandsänderungen der Lösung, reduziert auf 10 Ampère, und die Mittelwerte aus diesen, Spalte fünf und sechs endlich die Lösungsmengen und wiederum die Mittelwerte aus diesen.

Die Tabelle b zeigt in der ersten Spalte die Konzentration, in der zweiten die spezifische Wärme bei 18^0 , bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, in der dritten das Verhältnis $\frac{c-1}{m}$ und in der vierten den Dissoziationsgrad, Spalte fünf und sechs endlich enthalten die nach der Formel

$$\frac{c-1}{m} = -B_c - (A_c - B_c) i$$

berechnete spezifische Wärme und die Differenz der beiden Werte.

Der Dissoziationsgrad wurde, soweit er in der Wigger'schen Arbeit berechnet war, nach diesen Werten für meine Konzentrationen graphisch interpoliert. Bei meinen übrigen Salzen wurde er nach der Formel $i = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ berechnet und das Äquivalentleitvermögen bei unendlich kleiner und bei der gegebenen Konzentration in Landolt und Börnsteins Tabellen aufgesucht.

Die Tafeln 1 und 2 enthalten eine graphische Wiedergabe, in der als Ordinaten die verschiedenen Werte von $\frac{c-1}{m}$ und als Abscissen die diesen Werten entsprechenden Dissoziationsgrade aufgetragen wurden. Der Verlauf der Kurve stellt eine Gerade dar, aus der sich die lineare Beziehung

$$\frac{c-1}{m} = -B_c - (A_c - B_c) i$$

ergab. Hierin bedeuten A_c die Aenderung der spezifischen Wärme durch Auflösen eines ionisierten Gramm-äquivalents und B_c die Aenderung durch Auflösen eines nicht ionisierten Grammäquivalents in 1 Liter Lösung. Die Werte für die Konstanten A_c und B_c fand ich einfach durch Verlängerung der Geraden bis zum Durchschnitt mit den beiden Ordinaten in den Punkten $i=0$ und $i=1$, also durch graphische Interpolation.

Zur Berechnung der Ionenkonstanten wurden dann noch Untersuchungen von Thomsen, Magie, Gröber und Jaquerod herangezogen, die in den Tabellen 12—34 zusammengestellt sind. Von jedem Salz ist die Konzentration, die spezifische Wärme, das Verhältnis $\frac{c-1}{m}$, der

Dissoziationsgrad, die berechnete spezifische Wärme und die Differenz der beiden angegeben, bei Thomsen und Gröber außerdem das spezifische Gewicht.

Bei Thomsen ist die Konzentration durch die Anzahl der Grammköle Wasser auf ein Grammköl Salz angegeben, außerdem findet sich bei ihm das Molekularvolumen. Die in meinen Berechnungen vorkommende Normalität der Lösung ist einfach der reziproke Wert des Molekularvolumens. Der Dissoziationsgrad wurde den Bestimmungen Magies entnommen, soweit er hier vorkam; bei den übrigen Salzen wurde er nach den Werten in Landolt und Börnsteins Tabellen graphisch interpoliert.

Bei meinen Berechnungen über Magies Versuche wurde die Normalität ebenfalls aus dem Molekularvolumen berechnet, während die spezifische Wärme aus der angegebenen Molekularwärme erhalten wurde, indem man diese durch die Summe der Molekülzahlen des gelösten Salzes und des Lösungsmittels dividierte.

Bei Gröber ist die Konzentration nach Gewichtsteilen wasserfreien Salzes auf 100 Gewichtsteile Lösung angegeben, d. h. der Prozentgehalt der Lösung. Die Normalität wurde dann berechnet nach der Formel $m = \frac{10 p s}{A}$, in der m den Wert der gelösten Gramm-äquivalente im Liter, p den Prozentgehalt, s das spezifische Gewicht und A das Äquivalentgewicht angeben.

Jaqueroel endlich führt die Konzentration in Gramm wasserfreien Salzes pro Liter Lösungsmittel an, woraus man die Normalität erhält, wenn man die

Anzahl der Gramme jedes Mal durch das Aequivalentgewicht des Salzes dividiert.

Von allen diesen Versuchen zeigen die Tafeln 3—6 wieder die graphische Wiedergabe mit $\frac{c-1}{m}$ als Ordinate und i als Abscisse. Die Kurven weisen ebenfalls einen geradlinigen Verlauf auf, so daß auch hier die oben angeführte lineare Beziehung besteht.

Somit ist eine Formel gegeben, nach der man, wenigstens in den gegebenen Grenzen, für jede beliebige Konzentration die spezifische Wärme berechnen kann, wenn das Leitvermögen bekannt ist. Alle Werte von A_c , B_c und $A_c - B_c$ sind in der Tabelle 35 zusammengestellt. Eine Vergleichung der Werte dieser Konstanten von Salzen, die von verschiedenen Autoren untersucht sind, zeigt eine annähernde Uebereinstimmung. Eine nicht völlige Uebereinstimmung dürfte auf die Verschiedenheit der Untersuchungsmethoden zurückzuführen sein.

Die Konstante A_c bedeutet die Aenderung der spezifischen Wärme durch Auflösen eines ionisierten Grammäquivalents. Die dieser eigene Additivität der Joneneigenschaften ist in den Tabellen 36 und 37 gezeigt, wobei alle Werte in Tabelle 35 herangezogen wurden, die wohl wegen der verschiedenen Autoren eine nicht völlige Uebereinstimmung in den Resultaten ergeben.

Zum Schluß sei noch eine Formel angeführt, die Herr Magie zur Darstellung von seinen und von Thomsons Beobachtungen benutzt hat. Sie lautet:

$$H = W N + A + B p,$$

worin H die Molekularwärme der Lösung, W die Molekularwärme des Wassers, N die Anzahl Grammmoleküle Wasser auf ein Grammmolekül Salz und p den Dissoziationsgrad der Lösung bedeuten; A und B sind Konstanten.

7. Zusammenfassung.

Für 8 Salze wurde die spezifische Wärme und das spezifische Gewicht bei 18° und für jedes Salz in vier Konzentrationen bestimmt. Die Konzentrationen wurden nach dem spezifischen Gewicht berechnet und die Dissoziationsgrade nach vorhandenen Werten graphisch interpoliert. Für alle untersuchten Salze bestand zwischen spezifischer Wärme und Dissoziation die lineare Beziehung

$$\frac{c-1}{m} = -Bc - (Ac - Bc) i,$$

ebenso für die noch angeführten, von anderen Autoren untersuchten Salze.

Bei der Berechnung der Jonenkonstanten Ac zeigte sich, daß diese sämtlich negativ sind, daß also die Jonisation stets mit einer Abnahme der spezifischen Wärme verbunden ist. Die Additivität der Joneneigenschaften wird auch auf diesem Gebiete bestätigt.

Tabelle 4a. Ammoniumchlorid $\text{NH}_4 \text{Cl}$

$m=1000\gamma_1$	$S^{18/18}$	$\delta\omega$ reduziert auf 10 Amp.	Mittelwerte von $\delta\omega$	m'	Mittelwerte von m'
0,465	1,0079	0,2457	0,2464	100,48	100,52
		0,2468		100,49	
		0,2467		100,58	
		0,2504		101,41	
0,971	1,0159	0,2501	0,2504	101,47	101,40
		0,2507		101,31	
		0,2596		102,78	
		0,2592		102,74	
1,962	1,0308	0,2578	0,2589	102,81	102,78
		0,2805		105,55	
		0,2798		105,51	
		0,2805		105,46	

Tabelle 4b. Ammoniumchlorid $\text{NH}_4 \text{Cl}$

$m=1000\gamma_1$	c_{18}	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	c berechnet	Differenz
0,465	0,971	-6,32	0,783	0,971	$\pm$
0,971	0,946	-5,60	0,748	0,943	-0,003
1,962	0,900	-5,10	0,709	0,892	-0,008
3,95	0,805	-4,94	0,654	0,810	+0,005

$$100 \text{ Ac} = -8,9$$

$$100 \text{ Bc} = +2,9$$

$$100 (\text{Ac}-\text{Bc}) = -11,8$$

Tabelle 5a. Bariumchlorid $^{1/2}$ Ba Cl₂.

$m=1000\eta$	S^{18}_{18}	$\delta\omega$ reduziert auf 10 Amp.	Mittelwerte von $\delta\omega$	m'	Mittelwerte von m'
0,422	1,0387	0,2454	0,2445	103,47	103,51
		0,2438		103,50	
		0,2442		103,55	
0,841	1,0766	0,2487	0,2481	107,32	107,34
		0,2480		107,33	
		0,2476		107,38	
1,692	1,1523	0,2581	0,2570	114,78	114,84
		0,2564		114,89	
		0,2565		114,85	
3,194	1,2833	0,2639	0,2640	127,97	128,02
		0,2641		128,07	
		0,2641		128,02	

Tabelle 5b. Bariumchlorid $^{1/2}$ Ba Cl₂.

$m=1000\eta$	c_{18}	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,422	0,951	—11,7	0,655	0,948	—0,003
0,551 (Thomsen)	0,932	—12,3	0,636	0,933	+0,001
0,841	0,902	—11,6	0,598	0,902	$\pm$
1,692	0,812	—11,11	0,524	0,821	+0,009
3,194	0,708	—9,15	0,421	0,708	$\pm$

$$100 \text{ Ac} = -17,2$$

$$100 \text{ Bc} = -3,3$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -13,9$$

Tabelle 6a. Natriumbromid Na Br.

$m=1000\gamma$	$S^{18/18}$	$\delta\omega$ reduziert auf 10 Amp.	Mittelwerte von $\delta\omega$	m'	Mittelwerte von m'
0,673	1,0534	0,2456	0,2450	105,10	105,08
		0,2448		105,07	
		0,2447		105,07	
		0,2495		110,13	
1,347	1,1052	0,2501	0,2499	110,16	110,13
		0,2502		110,09	
		0,2569		120,40	
		0,2561		120,41	
2,69	1,2077	0,2556	0,2562	120,39	120,40
		0,2625		140,41	
		0,2625		140,45	
		0,2624		140,40	

Tabelle 6b. Natriumbromid Na Br.

$m=1000\gamma$	c_{18}	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	c berechnet	Differenz
0,673	0,934	—9,8	0,736	0,933	—0,001
1,347	0,873	—9,43	0,668	0,874	+0,001
2,69	0,777	—8,29	0,571	0,775	—0,002
5,39	0,649	—6,51	0,378	0,654	+0,005

$$100 \text{ Ac} = -12,7$$

$$100 \text{ Bc} = -2,6$$

$$100 (\text{Ac}-\text{Bc}) = -10,1$$

Tabelle 7a. **Kaliumbromid K Br.**

$m=1000\eta$	s_{18}	$\delta\omega$ reduziert auf 10 Amp.	Mittelwerte von $\delta\omega$	m'	Mittelwerte von m'
		0,2492		103,70	
0,486	1,0408	0,2486	0,2487	103,81	103,75
		0,2484		103,74	
		0,2526		107,81	
0,974	1,0811	0,2529	0,2529	107,83	107,83
		0,2532		107,84	
		0,2649		115,78	
1,950	1,1606	0,2659	0,2653	115,76	115,75
		0,2652		115,72	
		0,2844		131,25	
3,925	1,3167	0,2845	0,2840	131,16	131,20
		0,2831		131,20	

Tabelle 7b. **Kaliumbromid K Br.**

$m=1000\eta$	c_{18}	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,275 (Thomsen)	0,962	—13,8	0,818	0,962	$\frac{+}{-}$
0,486	0,931	—14,1	0,795	0,936	+0,005
0,974	0,880	—12,31	0,765	0,879	—0,001
1,950	0,779	—11,35	0,727	0,778	—0,001
3,925	0,638	—9,22	0,648	0,636	—0,002

$$100 \text{ Ac} = -18,7$$

$$100 \text{ Bc} = + 8,1$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -26,8$$

Tabelle 8a. Ammoniumbromid $\text{NH}_4 \text{ Br}$.

$m=1000\gamma_1$	$S_{18/18}$	$\delta\omega$ reduziert auf 10 Amp.	Mittelwerte von $\delta\omega$	m'	Mittelwerte von m'
0,494	1,0270	0,2467	0,2471	102,36	102,34
		0,2470		102,24	
		0,2477		102,42	
		0,2517		105,09	
0,985	1,0536	0,2522	0,2522	105,12	105,11
		0,2527		105,12	
		0,2648		110,36	
		0,2653		110,42	
1,983	1,1071	0,2632	0,2644	110,36	110,38
		0,2859		121,11	
		0,2854		120,84	
		0,2855		120,90	

Tabelle 8b. Ammoniumbromid $\text{NH}_4 \text{ Br}$.

$m=1000\gamma_1$	c_{18}	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	c berechnet	Differenz
0,494	0,951	-10,00	0,802	0,950	-0,001
0,985	0,905	-9,61	0,778	0,905	— +
1,983	0,820	-9,10	0,746	0,822	+0,002
4,017	0,688	-7,76	0,688	0,684	-0,004

$$100 \text{ Ac} = -13,7$$

$$100 \text{ Bc} = + 5,1$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -18,8$$

Tabelle 9a Natriumjodid Na J.

$m=1000\eta$	$S^{18/18}$	$\frac{\partial\omega}{\partial\omega}$ reduziert auf 10 Amp	Mittelwerte von $\frac{\partial\omega}{\partial\omega}$	m'	Mittelwerte von m'
		0,2492		106,65	
0,608	1,0685	0,2500	0,2495	106,67	106,68
		0,2492		106,72	
		0,2520		113,45	
1,218	1,1365	0,2520	0,2520	113,38	113,40
		0,2521		113,38	
		0,2613		127,02	
2,450	1,2716	0,2598	0,2604	126,97	126,97
		0,2601		126,93	
		0,2695		153,49	
4,94	1,5388	0,2707	0,2704	153,49	153,50
		0,2709		153,52	

Tabelle 9b Natriumjodid Na J.

$m=1000\eta$	c_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,275 (Thomsen)	0,954	-16,7	0,802	0,954	$\frac{+}{-}$
0,608	0,902	-16,0	0,751	0,907	+0,005
1,218	0,840	-13,15	0,698	0,831	-0,009
2,450	0,724	-11,26	0,606	0,724	$\frac{+}{-}$
4,94	(0,575)	(-8,60)	0,441	0,675	+0,1

$$100 \text{ Ac} = -22,4$$

$$100 \text{ Bc} = +5,9$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -28,3$$

Tabelle 10a **Kaliumjodid K J.**

$m=1000\gamma$	$S^{18/18}$	$\frac{\delta\omega}{\omega}$ reduziert auf 10 Amp.	Mittelwerte von $\delta\omega$	m'	Mittelwerte von m'
		0,2483		105,63	
0,497	1,0599	0,2479	0,2478	105,54	105,62
		0,2471		105,68	
		0,2564		111,44	
0,992	1,1192	0,2553	0,2560	111,45	111,47
		0,2562		111,53	
		0,2693		123,29	
1,997	2,2389	0,2695	0,2692	123,23	123,26
		0,2687		123,26	
		0,2958		146,58	
3,995	1,4715	0,2966	0,2961	146,63	146,60
		0,2958		146,60	

Tabelle 10b **Kaliumjodid K J.**

$m=1000\gamma$	c_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,274 (Thomsen)	0,950	-18,2	0,837	0,950	+
0,497	0,918	-16,48	0,810	0,917	-0,001
0,992	0,840	-16,13	0,790	0,843	+0,003
1,997	0,720	-14,04	0,759	0,716	-0,004
3,995	(0,546)	-11,37	0,670	(0,614)	+0,068

$$100 \text{ Ac} = -26,5$$

$$100 \text{ Bc} = +24,5$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -51,0$$

Tabelle 11a. Kaliumchromat $\frac{1}{2} K_2 Cr O_4$.

$m=1000\gamma$	$S_{18/18}$	$\delta\omega$ reduziert auf 10 Amp.	Mittelwerte von $\delta\omega$	m'	Mittelwerte von m'
		0,2478		103,39	
0,489	1,0373	0,2483	0,2476	103,41	103,39
		0,2468		103,37	
		0,2518		106,94	
0,990	1,0743	0,2499	0,2501	106,92	106,95
		0,2486		106,98	
		0,2583		114,22	
1,994	1,1464	0,2608	0,2590	114,20	114,17
		0,2579		114,10	
		0,2678		127,43	
3,986	1,2823	0,2657	0,2668	127,38	127,42
		0,2669		127,45	

Tabelle 11b. Kaliumchromat $\frac{1}{2} K_2 Cr O_4$.

$m=1000\gamma$	c_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$\overset{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,489	0,939	—12,54	0,634	0,941	+0,002
0,990	0,898	—10,30	0,583	0,892	—0,006
1,994	0,810	—9,53	0,527	0,810	$\pm$
3,986	0,703	—7,45	0,438	0,703	$\pm$

$$100 \text{ Ac} = -20,7$$

$$100 \text{ Bc} = + 2,9$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -23,6$$

Tabelle 12.

Natriumhydrat Na O H (Thomsen).

$\frac{m}{1000\gamma}$	s_{18}	c_{18}	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,278	1,0124	0,983	—6,1	0,824	0,983	$\frac{+}{-}$
0,557	1,0246	0,968	—5,7	0,775	0,968	$\frac{+}{-}$
1,115	1,0486	0,942	—5,2	0,696	0,942	$\frac{+}{-}$
1,859	1,0782	0,919	—4,4	0,602	0,916	—0,003

$$100 \text{ Ac} = -7,3$$

$$100 \text{ Bc} = -0,4$$

$$100 (\text{Ac}-\text{Bc}) = -6,9$$

Tabelle 13.

Kaliumhydroxyd K O H (Thomsen).

$\frac{m}{1000\gamma}$	s_{18}	c_{18}	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,277	1,0144	0,975	—9,0	0,855	0,975	$\frac{+}{-}$
0,554	1,0284	0,954	—8,3	0,82	0,953	—0,001
1,103	1,0550	0,916	—7,6	0,76	0,916	$\frac{+}{-}$
1,826	1,0887	0,876	—6,79	0,69	0,878	+0,002

$$100 \text{ Ac} = -10,8$$

$$100 \text{ Bc} = +2,4$$

$$100 (\text{Ac}-\text{Bc}) = -13,2$$

Tabelle 14.

Natriumchlorid Na Cl (Thomsen).

$\frac{m}{1000\gamma}$	s_{18}	c_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,276	1,0118	0,978	— 8,0	0,780	0,980	+0,002
0,551	1,0234	0,962	— 6,9	0,729	0,962	+
1,089	1,0444	0,931	— 6,3	0,668	0,930	— 0,001
1,791	1,0718	0,895	— 5,86	0,613	0,894	— 0,001
2,636	1,1033	0,863	— 5,20	0,544	0,860	— 0,003
4,978	1,1872	0,791	— 4,20	0,42	0,791	+

$$100 \text{ Ac} = -9,3$$

$$100 \text{ Bc} = -0,5$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -8,8$$

Tabelle 15.

Kaliumchlorid K Cl (Thomsen).

$\frac{m}{1000\gamma}$	s_{18}	c_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,276	1,0136	0,970	— 10,9	0,818	0,971	+0,001
0,547	1,0258	0,948	— 9,5	0,787	0,947	— 0,001
1,077	1,0496	0,904	— 8,9	0,753	0,903	— 0,001
1,757	1,0800	0,850	— 8,53	0,728	0,852	+0,002
3,329	1,1468	0,761	— 7,18	0,672	0,759	— 0,002

$$100 \text{ Ac} = -14,3$$

$$100 \text{ Bc} = +7,2$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -21,5$$

Tabelle 16.

Salzsäure H Cl (Thomsen).

$\frac{m}{1000\gamma}$	s_{18}	c_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,276	1,0052	0,979	—7,6	0,877	0,982	+0,003
0,550	1,0100	0,964	—6,5	0,84	0,964	+
1,088	1,0193	0,932	—6,2	0,773	0,932	+
2,637	1,0456	0,855	—5,50	0,596	0,850	—0,005
5,002	1,0832	0,749	—5,02	0,397	0,750	+0,001

$$100 \text{ Ac} = -7,1$$

$$100 \text{ Bc} = -3,6$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -3,5$$

Tabelle 17.

Ammoniumchlorid $\text{NH}_4 \text{ Cl}$ (Thomsen).

$\frac{m}{1000\gamma}$	s_{18}	c_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,275	1,0044	0,982	—6,6	0,806	0,982	+
0,544	1,0086	0,966	—6,3	0,777	0,966	+
1,066	1,0167	0,937	—5,9	0,742	0,937	+
2,048	1,0314	0,881	—5,81	0,703	0,889	+0,008
4,566	1,0664	0,778	—4,86	0,593	0,813	+0,035

$$100 \text{ Ac} = -8,9$$

$$100 \text{ Bc} = +2,9$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -11,8$$

Tabelle 18.

Natriumnitrat Na NO_3 (Thomsen).

$\frac{m}{1000\gamma_1}$	S_{18}	c_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$c_{\text{berechnet}}$	Differenz
0,276	1,0160	0,975	—9,1	0,757	0,975	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,547	1,0311	0,950	—9,1	0,698	0,954	+0,004
1,076	1,0600	0,918	—7,6	0,618	0,917	—0,001
2,081	1,1137	0,863	—6,58	0,514	0,863	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
4,706	1,2474	0,769	—4,91	0,34	0,770	+0,001

$$100 \text{ Ac} = -11,6$$

$$100 \text{ Bc} = -1,4$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -10,2$$

Tabelle 19.

Kaliumnitrat K NO_3 (Thomsen).

$\frac{m}{1000\gamma_1}$	S_{18}	c_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$c_{\text{berechnet}}$	Differenz
0,275	1,0173	0,966	—12,4	0,76	0,968	+0,002
0,544	1,0336	0,942	—10,7	0,705	0,942	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
1,064	1,0651	0,901	—9,3	0,633	0,899	—0,002
2,038	1,1228	0,832	—8,24	0,55	0,834	+0,002

$$100 \text{ Ac} = -15,3$$

$$100 \text{ Bc} = +0,6$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -15,9$$

Tabelle 20.

Salpetersäure HNO_3 (Thomsen).

$\frac{m}{1000\gamma}$	S_{18}	C_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,275	1,0094	0,982	—6,5	0,882	0,981	—0,001
0,547	1,0185	0,963	—6,8	0,848	0,963	$\frac{+}{-}$
1,076	1,0360	0,930	—6,5	0,801	0,930	$\frac{+}{-}$
2,565	1,0851	0,849	—5,89	0,622	0,852	+0,003
4,750	1,1542	0,768	—4,88	0,431	0,765	—0,003

$$100 \text{ Ac} = -7,4$$

$$100 \text{ Bc} = -3,1$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -4,3$$

Tabelle 21.

Salpetersaures Ammoniak $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ (Thomsen).

$\frac{m}{1000\gamma}$	S_{18}	C_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,541	1,0180	0,962	—7,0	0,745	0,962	$\frac{+}{-}$
1,054	1,0331	0,929	—6,7	0,697	0,930	+0,001
2,441	1,0743	0,859	—5,77	0,615	0,860	+0,001
7,087	1,2046	0,697	—4,27	0,398	(0,758)	(+0,061)

$$100 \text{ Ac} = -9,8$$

$$100 \text{ Bc} = +0,8$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -10,6$$

Tabelle 22.

Schwefelsaures Natron $\frac{1}{2} \text{Na}_2 \text{SO}_4$ (Thomsen)

$\frac{m}{1000\eta}$	S_{18}	C_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,553	1,0350	0,955	-8,1	0,522	0,955	$\frac{+}{-}$
1,099	1,0675	0,920	-7,3	0,441	0,921	+0,001
1,678	1,1010	0,892	-6,44	0,387	0,891	-0,001

$$100 A_c = -14,4$$

$$100 B_c = -1,5$$

$$100 (Ac - Bc) = -12,9$$

Tabelle 23.

Schwefelsäure $\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4$ (Thomsen)

$\frac{m}{1000\eta}$	S_{18}	C_{18}	$100 \left(\frac{C-1}{m} \right)$	i	$\overset{C}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,553	1,0180	0,977	-4,2	0,532	0,978	+0,001
1,102	1,0355	0,956	-4,0	0,510	0,956	$\pm$
2,182	1,0692	0,918	-3,8	0,463	0,916	-0,002
5,269	1,1593	0,821	-3,40	0,337	0,822	+0,001
9,901	1,2870	0,700	-3,03	0,183	0,710	+0,010
17,316	1,4722	0,545	-2,63	0,062	0,536	-0,009

$$100 A_c = -5,4$$

$$100 \text{ Bc} = -2,5$$

$$100 (Ac - Bc) = -2,9$$

Tabelle 24.

Essigsaures Natron $\text{Na C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2$ (Thomsen).

$m=$ 1000 η	s_{18}	c_{18}	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	c berechnet	Differenz
0,275	1,0120	0,983	-6,2	0,696	0,981	-0,002
0,543	1,0230	0,965	-6,4	0,617	0,965	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
1,063	1,0442	0,938	-5,8	0,514	0,939	+0,001
2,487	1,0993	0,884	- 4,66	0,331	0,883	-0,001

$$100 \text{ Ac} = -8,7$$

$$100 \text{ Bc} = -2,7$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -6,0$$

Tabelle 25.

Kaliumchlorid K Cl (Magie).

$m=1000\eta$	c	$100 \left(\frac{c-1}{m} \right)$	i	c berechnet	Differenz
0,138	0,985	-10,8	0,848	0,985	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,184	0,981	-10,3	0,835	0,981	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,276	0,972	-10,1	0,818	0,972	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,547	0,948	-9,5	0,787	0,948	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
1,077	0,904	-8,9	0,753	0,904	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$

$$100 \text{ Ac} = -13,7$$

$$100 \text{ Bc} = + 5,6$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -19,3$$

Tabelle 26.

Bariumchlorid $\frac{1}{2}$ Ba Cl₂ (Magie).

$m=1000\eta$	c	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\overset{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,185	0,975	—13,5	0,69	0,975	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,277	0,963	—13,4	0,662	0,963	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,551	0,930	—12,7	0,606	0,932	+0,002
1,093	0,872	—11,71	0,548	0,872	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$

$$100 \text{ Ac} = -17,8$$

$$100 \text{ Bc} = -4,2$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -13,6$$

Tabelle 27.

Strontiumchlorid $\frac{1}{2}$ Sr Cl₂ (Magie).

$m=1000\eta$	c	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\overset{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,185	0,978	—11,9	0,717	0,979	+0,001
0,277	0,969	—11,2	0,681	0,969	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,369	0,959	—11,1	0,66	0,960	+0,001
0,552	0,942	—10,5	0,62	0,943	+0,001
1,096	0,892	—9,86	0,56	0,893	+0,001

$$100 \text{ Ac} = -14,7$$

$$100 \text{ Bc} = -3,4$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -11,3$$

Tabelle 28.

Natriumnitrat Na NO₃ (Magie).

$m=1000\gamma$	c	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,184	0,984	—8,7	0,785	0,983	—0,001
0,276	0,976	—8,7	0,757	0,976	+
0,547	0,956	—8,0	0,698	0,955	—0,001
1,076	0,922	—7,2	0,618	0,921	—0,001
$100 \text{ Ac} = -11,3$					
$100 \text{ Bc} = -1,0$					
$100 (\text{Ac}-\text{Bc}) = -10,3$					

Tabelle 29.

Kaliumnitrat K NO₃ (Magie).

$m=1000\gamma$	c	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,138	0,984	—11,6	0,81	0,983	—0,001
0,184	0,979	—11,4	0,79	0,978	—0,001
0,275	0,969	—11,3	0,76	0,969	+
0,544	0,943	—10,5	0,705	0,943	+
1,064	0,901	—9,3	0,633	0,901	+
2,038	0,832	—8,24	0,55	0,837	+0,005
$100 \text{ Ac} = -15,1$					
$100 \text{ Bc} = +0,7$					
$100 (\text{Ac}-\text{Bc}) = -15,8$					

Tabelle 30.

Bariumnitrat $\frac{1}{2}$ Ba (NO₃)₂ (Magie).

$m=1000\tau_1$	c	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\overset{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,184	0,973	—14,6	0,618	0,973	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,221	0,969	—14,0	0,593	0,969	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,276	0,962	—13,8	0,563	0,962	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,367	0,951	—13,3	0,526	0,951	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,548	0,930	—12,8	0,469	0,931	+0,001
0,548 Thomsen)	0,933	—12,2	0,469	0,931	—0,002

$$100 \text{ Ac} = -19,4$$

$$100 \text{ Bc} = -6,6$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -12,8$$

Tabelle 31.

Strontiumnitrat $\frac{1}{2}$ Sr (NO₃)₂ (Magie).

$m=1000\tau_1$	c	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\overset{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,184	0,978	—11,9	0,648	0,978	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,276	0,967	—12,0	0,607	0,967	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
0,548	0,938	—11,3	0,533	0,939	+0,001
1,083	0,890	—10,2	0,442	0,889	—0,001

$$100 \text{ Ac} = -15,6$$

$$100 \text{ Bc} = -6,1$$

$$100 (\text{Ac} - \text{Bc}) = -9,5^{\circ}$$

Tabelle 32.

Natriumchlorid Na Cl (Gröber).

$m=1000\eta$	s	ϵ_{20}	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\overset{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
0,347	1,014	0,973	-7,8	0,763	0,974	+0,001
0,703	1,028	0,951	-7,0	0,709	0,951	+
1,070	1,043	0,930	-6,5	0,668	0,929	-0,001
1,447	1,058	0,910	-6,2	0,635	0,909	-0,001
1,834	1,073	0,892	-5,89	0,601	0,890	-0,002
2,231	1,088	0,875	-5,60	0,570	0,873	-0,002
2,639	1,103	0,860	-5,31	0,539	0,857	-0,003
3,057	1,118	0,845	-5,07	0,508	0,843	-0,002
3,489	1,134	0,832	-4,82	0,480	0,830	-0,002
3,931	1,150	0,818	-4,63	0,450	0,820	+0,002
4,381	1,165	0,806	-4,43	0,423	0,810	+0,004
4,849	1,182	0,793	-4,27	0,396	0,802	+0,009

100 Ac = -9,7

100 Bc = -0,4

100 (Ac - Bc) = -9,3

Tabelle 33.

Kaliumhydroxyd K O H (Jaquero d).

$m=1000\eta$	c_{18}	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
1,335	0,906	—7,04	0,740	0,906	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
1,781	0,880	—6,74	0,695	0,880	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
2,225	0,857	—6,43	0,654	0,859	+0,002
2,671	0,838	—6,06	0,617	0,838	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
3,116	0,820	—5,78	0,580	0,820	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
3,561	0,805	—5,48	0,546	0,805	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
100 Ac = — 9,2					
100 Bc = — 1,0					
100 (Ac — Bc) = — 8,2					

Tabelle 34.

Kaliumchlorid K Cl (Jaquero d).

$m=1000\eta$	c_{18}	$100\left(\frac{c-1}{m}\right)$	i	$\frac{c}{\text{berechnet}}$	Differenz
1,005	0,909	—9,05	0,755	0,909	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
1,340	0,882	—8,81	0,741	0,882	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
1,676	0,856	—8,59	0,726	0,856	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
2,011	0,832	—8,35	0,712	0,832	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
2,346	0,810	—8,10	0,698	0,810	$\begin{smallmatrix} + \\ - \end{smallmatrix}$
2,681	0,790	—7,83	0,688	0,787	—0,003
100 Ac = — 13,3					
100 Bc = + 3,9					
100 (Ac — Bc) = — 17,2					

Tabelle 35.

Konstanten.
Thomsen.

	Na OH	K OH	Na Cl	K Cl	H Cl	NH ₄ Cl	Na NO ₃	K NO ₃	H NO ₃	NH ₄ NO ₃	$\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	Na ₂ H ₂ O ₂
100 Ac	-7,3	-10,8	-9,3	-14,3	-7,1	-8,9	-11,6	-15,3	-7,4	-9,8	-14,4	-5,4	-8,7
100 Bc	-0,4	+2,4	-0,5	+7,2	-3,6	+2,9	-1,4	+0,6	-3,1	+0,8	-1,5	-2,5	-2,7
100(Ac-Bc)	-6,9	-13,2	-8,8	-21,5	-3,5	-11,8	-10,2	-15,9	-4,3	-10,6	-12,9	-2,9	-6,0

Magie.

	K Cl	$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	$\frac{1}{2}$ SrCl ₂	Na NO ₃	K NO ₃	$\frac{1}{2}$ Ba(NO ₃) ₂	$\frac{1}{2}$ Sr(NO ₃) ₂	Na Cl	K OH	K Cl
100 Ac	-13,7	-17,8	-14,7	-11,3	-15,1	-19,4	-15,6	-9,7	-9,2	-13,3
100 Bc	+5,6	-4,2	-3,4	-1,0	+0,7	-6,6	-6,1	-0,4	-1,0	+3,9
100(Ac-Bc)	-19,3	-13,6	-11,3	-10,3	-15,8	-12,8	-9,5	-9,3	-8,2	-17,2

Gröber. Joquerod.

Faasch.

	NH ₄ Cl	$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	Na Br	K Br	NH ₄ Br	Na I	K I	$\frac{1}{2}$ K ₂ CrO ₄
100 Ac	-8,9	-17,2	-12,7	-18,7	-13,7	-22,4	-26,5	-20,7
100 Bc	+2,9	-3,3	-2,6	+8,1	+5,1	+5,9	+24,5	+2,9
100(Ac-Bc)	-11,8	-13,9	-10,1	-26,8	-18,8	-28,3	-51,0	-23,6

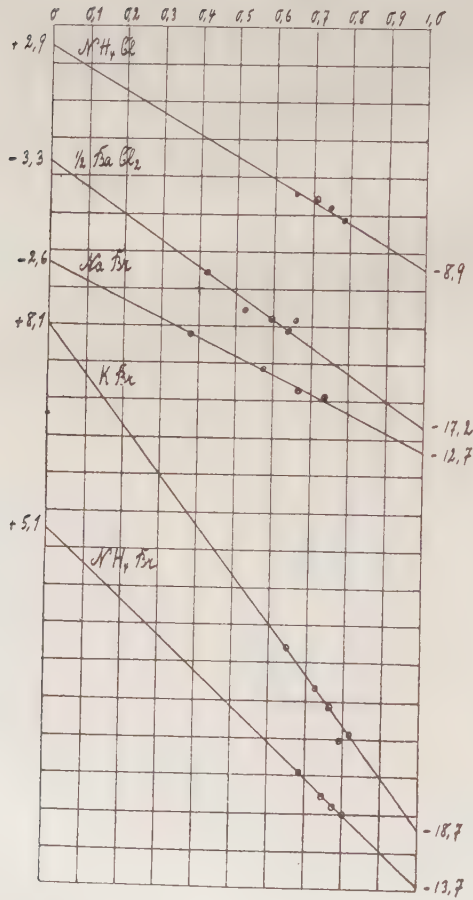
Tabelle 36.

Autoren		Aus der Ver- bindung mit	Differenz der Werte von 100Ac	Autoren		Aus der Ver- bindung mit	Differenz der Werte von 100Ac
Th.	K-Na	OH	— 3,5	M.	$\frac{1}{2}$ Ba-K	Cl	— 4,1
J.-G.		Cl	— 3,6	M.		NO ₃	— 4,3
Th.		NO ₃	— 3,7			Mittel:	— 4,2
F.		Br	— 6,0	F.	$\frac{1}{2}$ Ba-NH ₄	Cl	— 8,3
F.		J	— 4,1	M.-Th.		NO ₃	— 9,6
		Mittel:	— 4,2			Mittel:	— 8,9
Th.	K-NH ₄	Cl	— 5,4	M.-Th.	$\frac{1}{2}$ Ba-H	Cl	— 10,7
Th.		NO ₃	— 5,5	M.-Th.		NO ₃	— 12,0
F.		Br	— 5,0			Mittel:	— 11,3
		Mittel:	— 5,3	M.	$\frac{1}{2}$ Ba- $\frac{1}{2}$ Sr	Cl	— 3,1
				M.		NO ₃	— 3,8
						Mittel:	— 3,4
Th.	Na-NH ₄	Cl	— 0,4		$\frac{1}{3}$ Sr-Na	Cl	— 5,4
Th.		NO ₃	— 1,8	M.-Th.		NO ₃	— 4,3
F.		Br	+ 1,0			Mittel:	— 4,8
		Mittel:	— 0,4	M.	$\frac{1}{2}$ Sr-K	Cl	— 1,0
				M.		NO ₃	— 0,5
						Mittel:	— 0,7
Th.	Na-H	Cl	— 2,2		$\frac{1}{2}$ Sr-H	Cl	— 7,6
Th.		NO ₃	— 4,2	M.-Th.		NO ₃	— 8,2
		Mittel:	— 3,2	M.-Th.		Mittel:	— 7,9
M.-Th.	$\frac{1}{2}$ Sr-NH ₄	Cl	— 5,8		K-H	Cl	— 7,2
M.-Th.		NO ₃	— 5,8			NO ₃	— 7,9
		Mittel:	— 5,8			Mittel:	— 7,5
M.-Th.	$\frac{1}{2}$ Ba-Na	Cl	— 8,5	Th.	NH ₄ -H	Cl	— 1,8
M.		NO ₃	— 8,1	Th.		NO ₃	— 2,4
		Mittel:	— 8,3			Mittel:	— 2,1

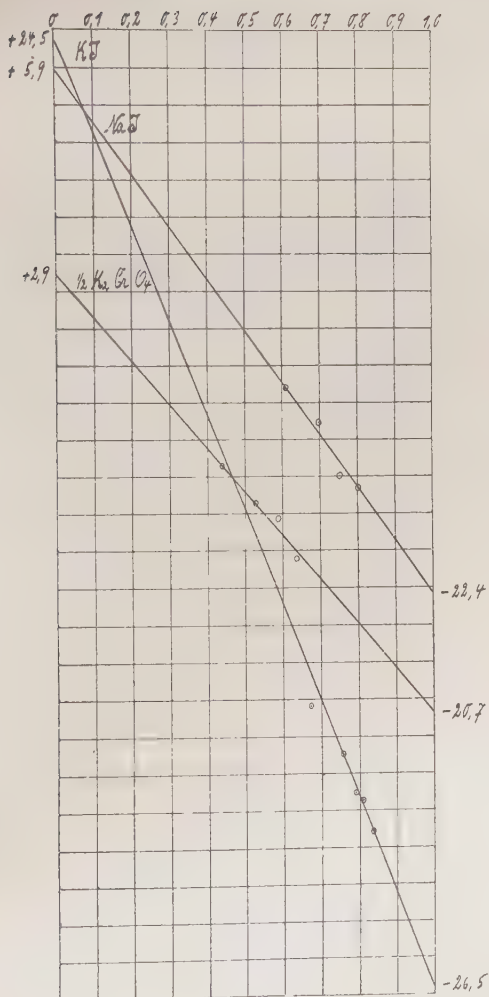
Tabelle 37.

Autoren		Aus der Ver- bindung mit	Differenz der Werte von 100Ac	Autoren		Aus der Ver- bindung mit	Differenz der Werte von 100Ac
Th.	NO ₃ -Cl	K	— 1,0	F.-Th.	Br-OH	K	— 7,9
Th.		Na	— 2,3	F.-Th.		Na	— 5,4
Th.		NH ₄	— 0,9			Mittel:	— 6,6
M.		$\frac{1}{3}$ Ba	— 1,6	F.-Th.	J-Cl	K	— 12,2
M.		$\frac{1}{3}$ Sr	— 0,9	F.-Th.		Na	— 13,1
Th.		H	— 0,3			Mittel:	— 12,6
		Mittel:	— 1,2	F.-Th.	J-NO ₃	K	— 11,2
Th.	NO ₃ -OH	K	— 4,5	F.-Th.		Na	— 10,8
Th.		Na	— 4,3			Mittel:	— 11,0
		Mittel:	— 4,4	F.-Th.	J-OH	K	— 15,7
F.-Th.	Br-Cl	K	— 4,4	F.-Th.		Na	— 15,1
F.-Th.		Na	— 3,4			Mittel:	— 15,4
F.		NH ₄	— 4,8	F.	J-Br	K	— 7,8
		Mittel:	— 4,2	F.		Na	— 9,7
						Mittel:	— 8,7
F.-Th.	Br-NO ₃	K	— 3,4		Cl-OH	K	— 3,5
F.-Th.		Na	— 1,1	Th.		Na	— 2,0
F.-Th.		NH ₄	— 3,9	Th.		Mittel:	— 2,7
		Mittel:	— 2,8				

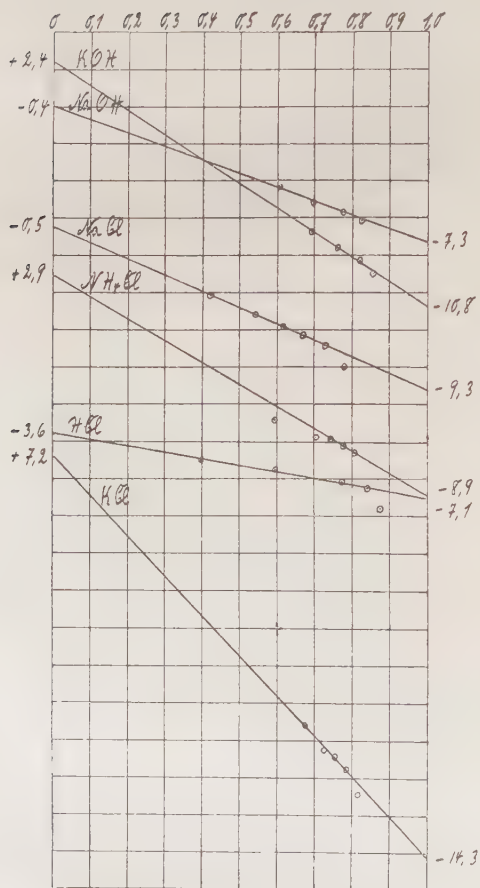
Tafel 1. (Franch).



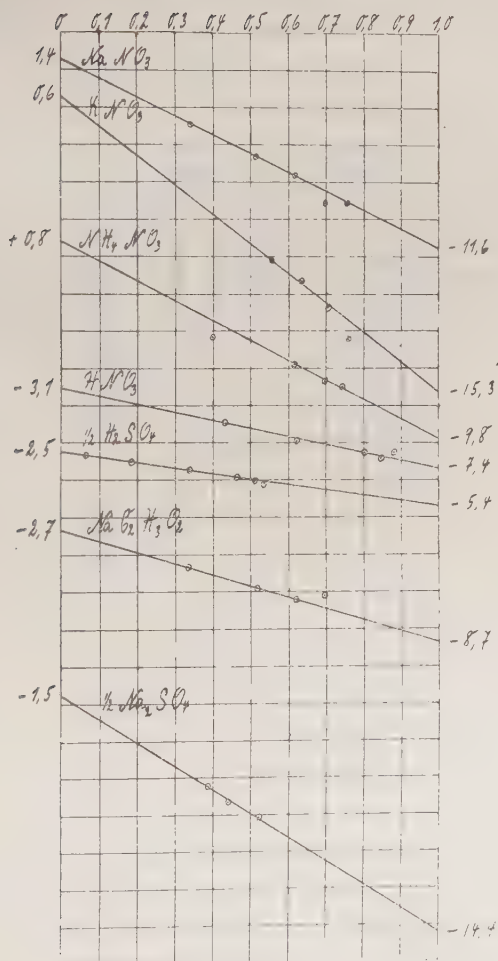
Tafel 2 (Faasch)



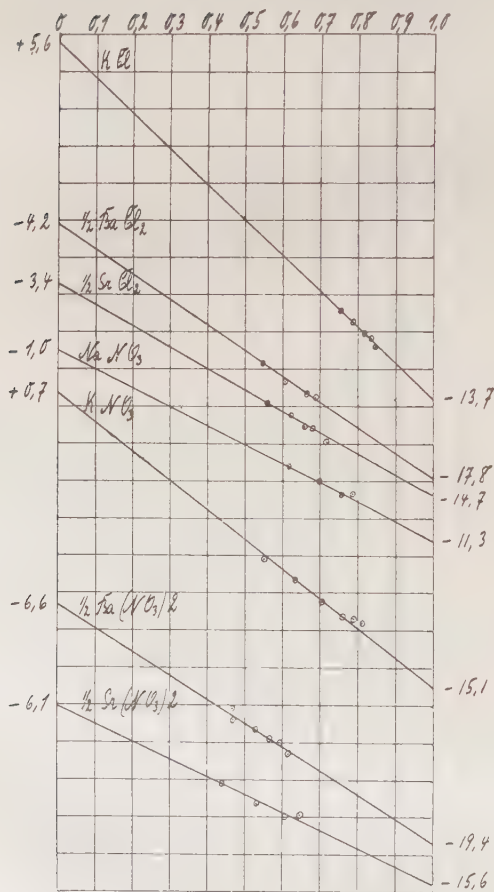
Tafel 3. (Thomson)



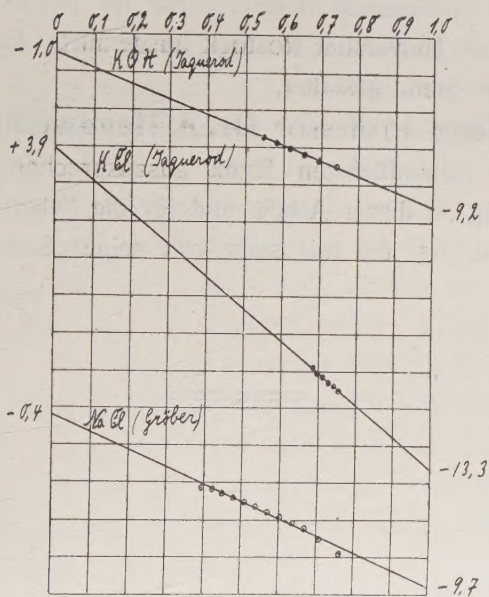
Tafel 4 (Thomsen)



Tafel 5. (magie)



Tafel 6



Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet,

Herrn Professor Dr. A. Heydweiller

meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und für die liebenswürdige Unterstützung, die mir stets von seiner Seite zu teil wurde.

Lebenslauf.

Ich, Heinrich Faasch, evangelischer Konfession, wurde am 2. Februar 1887 als Sohn des Schulzen Heinrich Faasch und seiner Ehefrau Marie, geb. Buschow, zu Selmsdorf i. Meckl. geboren. Meinen ersten Unterricht erhielt ich auf der Dorfschule meines Heimatortes. Ostern 1897 kam ich in die Sexta des Realgymnasiums zu Schönberg und verließ diese Anstalt Ostern 1904, um in die Prima des Realgymnasiums zu Malchin einzutreten. Hier bestand ich Ostern 1906 die Reifeprüfung und studierte darauf Mathematik und Naturwissenschaften in Berlin, Kiel, München und Rostock. In Rostock bestand ich am 27. Juni 1911 die Prüfung für das Lehramt an höheren Schulen und am 1. August 1911 das Examen rigorosum.
